

JP 99/5498

PCT/JP 99/05498

05.10.99

09/806852

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 OCT 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Eku

出願年月日

Date of Application:

1998年10月 5日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第282697号

出願人

Applicant (s):

東燃株式会社

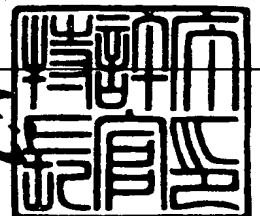
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a)OR(b)

1999年 8月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3058477

【書類名】 特許願
【整理番号】 984319
【提出日】 平成10年10月 5日
【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿
【国際特許分類】 C04B 35/58
【発明の名称】 感光性ポリシラザン組成物及びパターン化されたポリシラザン膜の形成方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社 総合研究所内

【氏名】 長原 達郎

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社 総合研究所内

【氏名】 松尾 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社 総合研究所内

【氏名】 青木 倫子

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社 総合研究所内

【氏名】 山田 一博

【特許出願人】

【識別番号】 390022998

【氏名又は名称】 東燃株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100086276

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100088269

【弁理士】

【氏名又は名称】 戸田 利雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9714669

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性ポリシラザン組成物及びパターン化されたポリシラザン膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物。

【請求項 2】 ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性ポリシラザン組成物、特に光による微細パターンニング加工が可能な膜を形成しうる光分解性ポリシラザン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの製作工程にフォトレジストが用いられることは周知である。フォトレジストには、光照射により現像液に溶けにくくなるネガ型と、逆に光照射により現像液に溶けやすくなるポジ型とがある。

このようなフォトレジストには多くの高度な特性が要求されている。特に、微細化の一途をたどっている半導体デバイスの加工は、それに用いられるフォトレジストにも高い解像度を要求している。一般に、ネガ型に比べてポジ型の方が高い解像度を達成することができる。

また、半導体デバイスの微細パターンニング加工にはドライエッチング法が用いられることが多く、フォトレジストには酸素プラズマに耐えること（耐酸素プラズマ性）も要求される。

フォトレジスト材料としては、一般にアクリル系ポリマーをはじめ多種多様な有機材料が用いられている。フォトレジストは、パターンニング加工（エッチング

処理)の完了後に酸素プラズマによるアッシング(灰化处理)及び/または適当な溶媒によって除去される。

【0003】

一方、半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターニング加工されている。このような要素は、一般に半導体デバイス等の製造工程(例えば、CVDによる配線蒸着工程)において400℃を超える高温に晒される。従って、有機材料では耐熱性が不十分であり、無機材料の使用が望まれる。特に、パターン化されたシリカ系セラミックス膜は、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板、等に有用であることが知られている。例えば、特開平5-88373号公報に、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去することによりセラミックス膜パターンを形成する方法が記載されている。上記のセラミックス膜パターンは、光照射部分が硬化して残留するのでネガ型のフォトリソグストであると見ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっている。このため、レジストのタイプとしては解像度の高いポジ型であって耐酸素プラズマ性の高い材料が望まれる。また、パターニングした被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、上記の微細化に伴う要件の他、層間絶縁膜として要求される高耐熱性、低誘電率、透明性、等にも優れた材料が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリシラザンに光酸発生剤を添加すると、意外にも光の照射によりポリシラザンが分解し、その後の現像により光照射部分が除去されてパターン化されたポリシラザン膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

すなわち、本発明によると、

〔1〕ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物、及び

〔2〕ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法

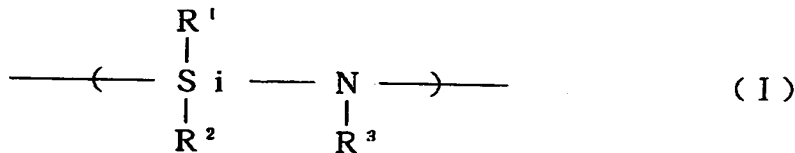
が提供される。

本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

〔3〕前記ポリシラザンが主として下記一般式（I）：

【0007】

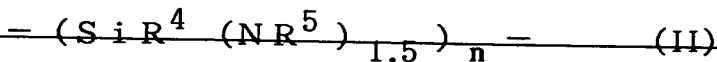
【化1】



【0008】

（上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。）で表される骨格を含む数平均分子量100～50,000のポリシラザン又はその変性物であることを特徴とする、〔1〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔4〕前記ポリシラザンが主として下記一般式（II）：



（上式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を

表し、ここで n は任意の整数である。) で表される骨格を含む数平均分子量 100~100,000 のポリシラザンであることを特徴とする、〔1〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔5〕前記式 (II) 中、 R^4 がメチル基又はフェニル基であり且つ R^5 が水素であることを特徴とする、〔4〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔6〕前記ポリシラザンの変性物が、主たる繰返し単位として $-(R Si N_3)-$ 、 $-(R Si N_2 O)-$ 、 $-(R Si NO_2)-$ 及び $-(R Si O_3)-$ [式中、 R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である] を含む数平均分子量 300~100,000 のポリオルガノシロキサザンであることを特徴とする、〔3〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔7〕前記光酸発生剤が過酸化物であることを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕~〔6〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔8〕前記過酸化物が t -ブチルペルオキシベンゾエート、3, 3', 4, 4'-テトラ (t -ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、または α , α' -ビス (t -ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼンであることを特徴とする、〔7〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔9〕さらに増感色素を含むことを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕~〔8〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔10〕前記増感色素がクマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体並びにチオピリリウム塩の中から選ばれたことを特徴とする、〔9〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔11〕さらに酸化触媒を含むことを特徴とする、〔9〕又は〔10〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔12〕前記酸化触媒がプロピオン酸パラジウムであることを特徴とする、〔11〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔13〕前記現像工程を弱アルカリ水溶液を用いて行うことを特徴とする、〔2〕項に記載の方法。

〔14〕前記現像後の塗膜をさらに焼成する工程を含むことを特徴とする、〔

2] 項に記載の方法。

【0009】

本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパターン化されたポリシラザン膜が得られる。

パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。

また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。

本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターンニングが可能となる。

さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターンニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。

また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

【0010】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明で用いるポリシラザンは、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。

用いるポリシラザンには、鎖状、環状又は架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

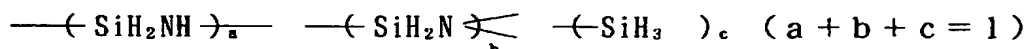
【0011】

用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。得られる膜の硬度や緻密性の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点ではオルガノポリシラザンが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。

上記一般式 (I) で R^1 、 R^2 及び R^3 に水素原子を有するものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造法は、例えば特公昭 63-16325 号公報、D. Seyferth ら Communication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

【0012】

【化 2】

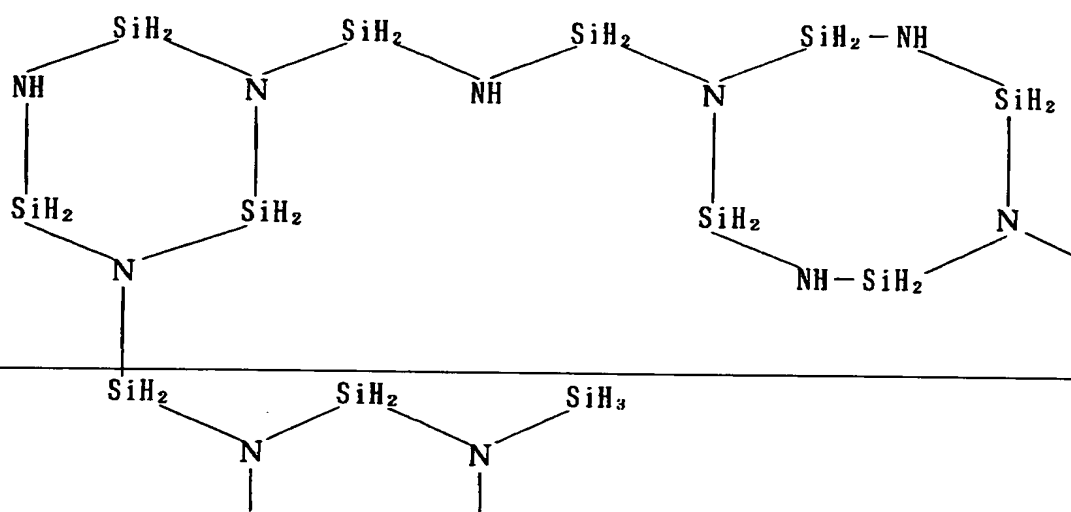


【0013】

の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を以下に示す。

【0014】

【化3】



【0015】

一般式 (I) で R^1 及び R^2 に水素原子、 R^3 にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. Seyferth ら Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984) に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が $-(\text{SiH}_2\text{NCH}_3)-$ の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。

一般式 (I) で R^1 及び R^3 に水素原子、 R^2 に有機基を有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造法は、D. Seyferth ら Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)、特開昭 61-89230 号公報、同 62-156135 号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンには、 $-(\text{R}^2\text{SiH}_2\text{NH})-$ を繰り返し単位として、主として重合度が 3~5 の環状構造を有するものや

$(\text{R}^3\text{SiH}_2\text{NH})_x [(\text{R}^2\text{SiH}_2\text{NH})_{1.5}\text{N}]_{1-x}$ ($0.4 < x < 1$) の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

【0016】

一般式 (I) で R^1 に水素原子、 R^2 及び R^3 に有機基を有するポリシラザン、また R^1 及び R^2 に有機基、 R^3 に水素原子を有するものは、 $-(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiH}_2\text{NR}^3)-$ を繰り返し単位として、主に重合度が 3~5 の環状構造を有してい

る。

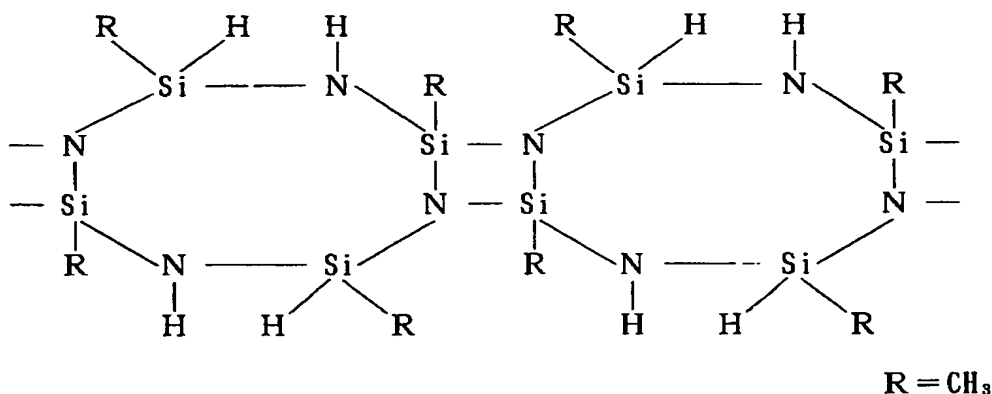
用いるポリシラザンは、上記一般式 (I) で表わされる単位からなる主骨格を有するが、一般式 (I) で表わされる単位は、上記にも明らかなように環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は R^1 、 R^2 、 R^3 と同様の基又は水素であることができる。

【0017】

ポリオルガノ (ヒドロ) シラザンの中には、D. Seyferth ら Communication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を下記に示す。

【0018】

【化4】

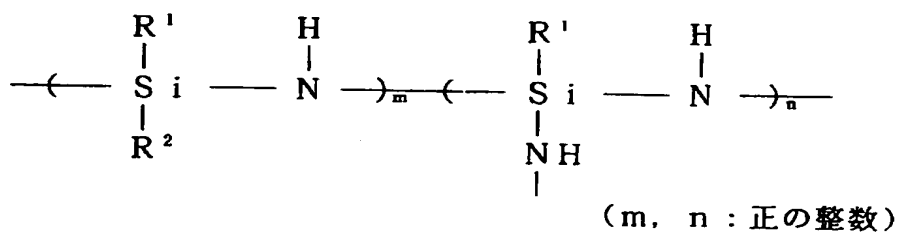


【0019】

また、特開昭 49-69717 号公報に報告されている様な $R^1 Si X_3$ (X : ハロゲン) のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン ($R^1 Si (NH)_x$)、あるいは $R^1 Si X_3$ 及び $R^2_2 Si X_2$ の共アンモニア分解によって得られる下記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【0020】

【化5】

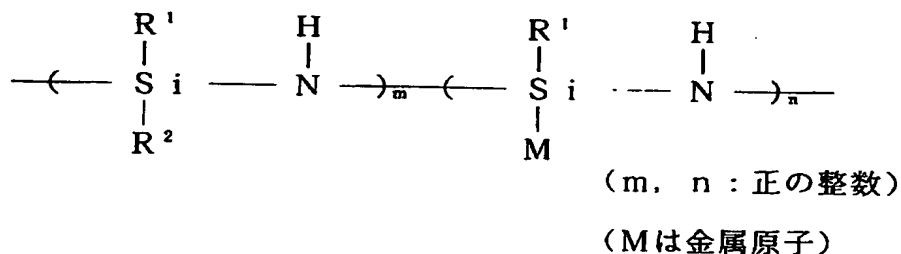


【0021】

また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造（式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしていてもよい）のように金属原子を含むポリメタロシラザンも出発材料として用いることができる。

【0022】

【化6】



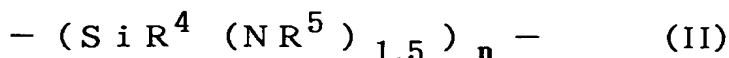
【0023】

その他、特開昭62-195024号公報に報告されているような繰り返し単位が $[(\text{SiH}_2)_n (\text{NH})_m]$ 及び $[(\text{SiH}_2)_r \text{O}]$ （これら式中、n、m、rはそれぞれ1、2又は3である）で表されるポリシロキサザン、特開平2-84437号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭63-81122号、同63-191832号、特開平2-77427号公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平1-138108号、同1-138107号、同1-203429号

、同 1-203430 号、同 4-63833 号、同 3-320167 号公報に報告されているような分子量を増加させたり（上記公報の前 4 者）、耐加水分解性を向上させた（後 2 者）、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平 2-175726 号、同 5-86200 号、同 5-331293 号、同 3-31326 号公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合ポリシラザン、特開平 5-238827 号、同 6-122852 号、同 6-299188 号、同 6-306329 号、同 6-240208 号、同 7-196986 号公報に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0024】

本発明において特に好適なポリシラザンは主として下記一般式 (II) :



(上式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、ここで n は任意の整数である。) で表される骨格を含む数平均分子量 100~100,000、好ましくは 300~10,000 のポリシラザンである。最も好適なポリシラザンは、式 (II) 中、 R^4 がメチル基であり且つ R^5 が水素であるポリメチルシラザン又は、式 (II) 中、 R^4 がフェニル基であり且つ R^5 が水素であるポリフェニルシラザンである。

このようなポリシラザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料に R^4SiCl_3 を使用することにより容易に得られる。すなわち、ポリメチルシラザンは CH_3SiCl_3 から、ポリフェニルシラザンは $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ から、それぞれ得られる。ポリシラザンを合成する際のアンモノリシスについては、例えば本出願人による特公昭 63-16325 号公報を参照されたい。

【0025】

本発明において好適なポリシラザン変性物として、主たる繰返し単位として $-(R Si N_3)-$ 、 $-(R Si N_2 O)-$ 、 $-(R Si NO_2)-$ 及び $-(R Si O_3)-$ [式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である] を含む数平均分子量 300~100,000 のポリオルガノシロキサザンが挙げられる。このようなポリオルガノシロキサザンは、一般式 $R_n Si X_{4-n}$ [式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基であり、Xはハロゲン原子であり、そしてnは1又は2である] で示される有機ハロシランを、アンモニア及び水と反応させることにより製造することができる。このようなポリオルガノシロキサザンは、高温で処理した場合でも低い誘電率を示す焼成膜を得ることができるので、特に層間絶縁膜の前駆体として有用である。また、ポリオルガノシロキサザンの場合、主鎖に含まれる酸素含有量を変化させることにより焼成膜の比誘電率を制御でき、所望の比誘電率を容易に得ることができるという利点もある。このようなポリオルガノシロキサザン及びその製造方法の詳細については、本出願人による特願平 10-528633 号明細書を参照されたい。

【0026】

本発明による感光性ポリシラザン組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態にされる。励起状態となった光酸発生剤によりポリシラザンの $Si-N$ 結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール ($Si-OH$) 結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性ポリシラザン組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のパターンニングが達成される。

【0027】

当該光酸発生剤は過酸化物であることが好ましい。光酸発生剤の具体例として、3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、

シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス(t-ブチルペル

オキシ)バレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ヘキシルヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサノール、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、イソブチルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールペルオキシド、オクタノールペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、m-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、 α , α' -ビス(ネオデカノールペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブ

チルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチ

ルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ 2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシマレイン酸、t-ブチルペルオキシ 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(m-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシ-m-トルオイルベンゾエート、ビス(t-ブチルペルオキシ)イソフタレート、t-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、t-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、1, 3-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせて使用することもできる。

【0028】

本発明による感光性ポリシラザン組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般にポリシラザン重量に対して0.05~50重量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05重量%よりも少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50重量%よりも多くなると、ポリシラザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、ポリシラザン重量に対して0.1~20重量%、より好ましくは1~20重量%の量で含まれることが好ましい。

【0029】

本発明による感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤を添加することにより行われる。光酸発生剤を均一に混合することが好ましく、そのためにはポリシラザンと光酸発生剤を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特

に、混合に際して光酸発生剤が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。

添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

【0030】

本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある。光酸発生剤によっては、例えば 3, 3', 4, 4' - テトラ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約 330 nm より短いものがある。光照射を、KrF 系 (248 nm)、ArF 系 (193 nm)、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯 (360 ~ 430 nm) などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性ポリシラザン組成物は常用の安価な光源を用いたパターンニングが可能となる。

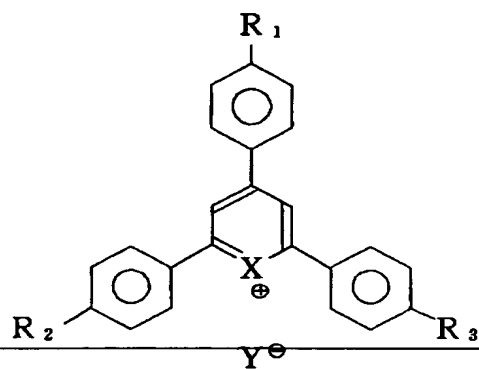
【0031】

本発明の感光性ポリシラザン組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p - ビス (o - メチルスチリル) ベンゼン、7 - ジメチルアミノ - 4 - メチルキノロン - 2、7 - アミノ - 4 - メチルクマリン、4, 6 - ジメチル - 7 - エチルアミノクマリン、2 - (p - ジメチルアミノスチリル) - ピリジルメチルヨージド、7 - ジエチルアミノクマリン、7 - ジエチルアミノ - 4 - メチルクマリン、2, 3, 5, 6 - 1 H, 4 H - テトラヒドロ - 8 - メチルキノリジノ - < 9, 9 a, 1 - g h > クマリン、7 - ジエチルアミノ - 4 - トリフルオロメチルクマリン、7 - ジメチルアミノ - 4 - トリフルオロメチルクマリン、7 - アミノ - 4 - トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6 - 1 H, 4 H - テトラヒドロキノリジノ - < 9, 9 a, 1 - g h > クマリン、7 - エチルアミノ - 6 - メチル

-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ-<9, 9a, 1-gh>クマリン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノ-<3, 2-g>クマリン、2-(p-ジメチルアミノチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩が挙げられる。

【0032】

【化 7】



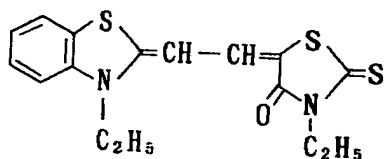
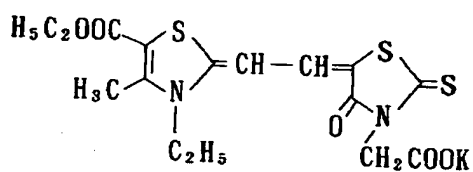
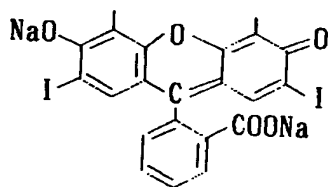
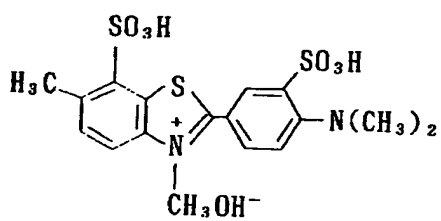
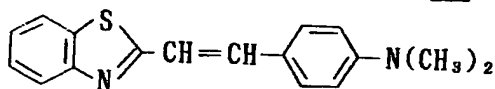
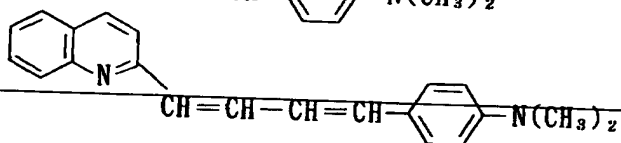
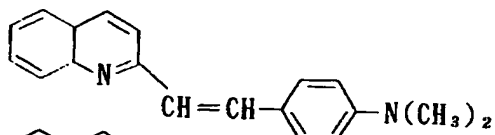
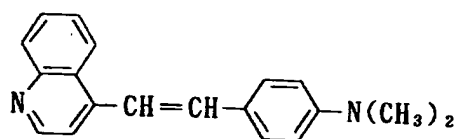
X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	C10 ₂
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

【0033】

さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0034】

【化 8】



【0035】

特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。

増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性ポリシラザン組成物中、上

増感色素を、ポリシラザン重量に対して一般に0.05～50重量%、好ましくは1～20重量%の量で含有させればよい。

【0036】

本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。当該組成物をフォトレジストとして使用する場合には、所望のパターニング加工の終了後に当該レジストを除去するので、レジストの着色が問題となることはほとんどない。しかしながら、本発明の組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を製作する場合など、増感色素を含む被膜をパターニング後に除去することなく使用する場合には、焼成後の被膜が可視光に対して透明であることが必要な場合もある。このような場合でも、本発明の組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して被膜を透明化することが可能である。さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の組成物に別途添加することにより、一層透明な被膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。

酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性ポリシラザン組成物中、ポリシラザン重量に対して一般に0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、ポリシラザンのセラミックス化を促進することもできる。

【0037】

本発明の別の態様として、上記の感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスの作製に適したポリシラザン組成物を得ることができる。本発明による顔料を含有する感光性ポリシラザン組成物から得られるカラーフィルターやブラックマトリックスは、顔料がシリカ系セラミックス中に分散されているため、酸素が遮断され耐熱性（高温での耐酸化性）に優れると共に、顔

料自体が導電性であってもカラーフィルターやブラックマトリックスとしては絶縁体となる。また、シリカ系セラミックス膜はアクリルやポリイミドといった一般的な有機膜と比べて硬度が高いため、カラーフィルターやブラックマトリックスの表面での作業性（膜の堆積、配線付け、ボンディング作業）が良好となり、歩留りを高めることができる。さらに、加熱時にセラミックス膜から発生する脱ガス量も一般的な有機膜から発生する脱ガス量よりも非常に少なくなる。

【0038】

本発明の感光性ポリシラザン組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン重量に対して0.05～1000重量%、好ましくは10～500重量%である。

顔料を使用する場合、本発明による顔料を添加した感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒並びに顔料を添加することにより行われる。添加順序は特に問題ではないが、両者を均一に混合することが好ましく、そのためには添加時に十分に攪拌しながら混合することや、光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒を後述の溶剤に溶かし又は分散させて希釈してから混合することが望ましい。

【0039】

溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；p-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ま

しい。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

【0040】

溶剤の使用量（割合）は、後に採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いるポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、ポリシラザンの安定性や製造効率を考慮し、ポリシラザン濃度は0.1～50重量%、より好適には0.1～40重量%とすることが好ましい。

【0041】

また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む。）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05重量部～10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2重量部～3重量部の範囲である。

本発明の感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

【0042】

本発明によると、上記感光性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたシリカ系セラミックス膜を形成する方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、~~ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。~~

【0043】

本発明による感光性ポリシラザン組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピコート、等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。

塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。所望の膜厚は用途により異なるが、例えば、フォトレジストの場合には $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、層間絶縁膜の場合には $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 、カラーフィルターやブラックマトリックスの場合には $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ 、等が目安となる。

【0044】

本発明の感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、 $360 \sim 430 \text{ nm}$ の光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には 430 nm の光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。

照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に $5 \sim 4000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ とする。このエネルギーが 5 mJ/cm^2 よりも低いとポリシラザンが十分に分解せず、反対に 4000 mJ/cm^2 よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0045】

パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。

照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよいが、ポリシラザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0046】

パターン状に照射を受けた感光性ポリシラザン組成物の露光部分では、ポリシラザンのSi-N結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成し、ポリシラザンが分解する。このシラノール結合の生成を促進するために、露光後のポリシラザン組成物に水、好ましくは純水を接触させてもよい。照射後の塗膜を現像することにより、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン(ポジ型)が形成される。残留するポリシラザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去されるポリシラザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度(解像度)が得られる。

【0047】

感光性ポリシラザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約2%のTMAH水溶液を使用すると便利である。

現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1~5分、好ましくは0.5~3分である。また、現像処理温度は、一般に20~50℃、好ましくは20~30℃である。

【0048】

現像により、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、パターンニングが完了する。パターン化されたポリシラザン膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも耐ドライエッチング性の高いフォトレジストとなる。特に、本発明によるフォトレジストは、耐酸素プラズマ性が高いので、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。

本発明によるフォトレジストを保護膜として下層又は基板をエッチングした後

、用済みとなったフォトレジストを除去する。本発明のフォトレジストの除去には、上述のポリシラザン溶剤を使用してポリシラザンを溶解除去すればよい。

【0049】

本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を層間絶縁膜等として残留させて使用する場合には、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化させればよい。現像後のポリシラザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用いるポリシラザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃、より好ましくは150℃～450℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。

このようにして得られたシリカ系セラミックス被膜は、誘電率5以下、場合によっては誘電率3.3以下、抵抗率 $10^{13}\Omega\text{cm}$ 以上を示すことができる。

【0050】

本発明によると、ポリシラザンを直接フォトリソグラフィ工程でパターンニングできるので、絶縁膜などのセラミックス膜のパターンニング工程で従来のフォトレジストが不要となり、工程の簡略化が図られる。すなわち、従来法では、図1に示したように、（1）基板上に絶縁膜を形成するための塗布／焼成工程、（2）絶縁膜上にレジストを形成するための塗布／プリバーク工程、（3）フォトマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（4）レジストの現像／ポストバーク工程、（5）絶縁膜のエッチング工程及び（6）レジストアッシング工程を要するが、本発明によると、図2に示したように、（1）ポリシラザンを塗布する工程、（2）フォトマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（3）現像工程及び（4）焼成工程を必要とするのみであり、レジスト塗布／プリバーク工程及びレジストアッシング工程を省くことができ、非常に有利である。

【0051】

【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

ポリフェニルシラザンの20%酢酸ブチル溶液に光酸発生剤 t -ブチルペルオキシベンゾエートをポリフェニルシラザンに対して15重量%添加した。

この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（回転数1500rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトリソマスクを介して波長248nmのKrFエキシマレーザー光を100mJ/cm²照射した。

照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトリソマスクに由来するパターンが形成された。パターニングの精度は0.75μm以上であった。

パターニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、ホットプレートにより大気雰囲気中、170℃で10分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は0.45μmであった。

このパターニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャー（酸素プラズマ灰化装置）に入れ、500ミリトル（約66.6Pa）で500W、13.56MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出して塗膜の膜厚を測定したところ0.43μmであり、約96%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンがフォトリソレジストとして有用であることを示すものである。

【0052】

実施例2

ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に光酸発生剤3,3',4,4'-テトラ（ t -ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノンポリメチルシラザンに対して5重量%添加した。

この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（回転数1500rpm）し、塗

膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して波長248nmのKrFエキシマレーザー光を100mJ/cm²照射した。

照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニングの精度は0.75μm以上であった。

~~パターンニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させる~~
ため、ホットプレートにより大気雰囲気中、170℃で10分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は0.51μmであった。

このパターンニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャーに入れ、500ミリトル（約66.6Pa）で500W、13.56MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出して塗膜の膜厚を測定したところ0.48μmであり、約94%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンがフォトレジストとして有用であることを示すものである。

【0053】

比較例

アクリル系のポジレジスト（TOK社製：OFPR-800）をシリコンウェハーに塗布し、約2μmの塗膜を形成させた。この膜をホットプレートにより大気雰囲気中、140℃で20分間加熱処理した。

このレジスト膜を実施例1と同様にアッシャー内で酸素プラズマに晒したところ、膜はすべて消滅した。

【0054】

実施例3

~~ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に光酸発生剤3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン~~
ポリメチルシラザンに対して5重量%添加し、さらに増感色素7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロエチルクマリンをポリメチルシラザンに対して10重量%添加し

た。

この溶液をシリコンウェハーにスピコート（回転数 1500 rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を 50℃で 10 分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を 50 mJ/cm^2 照射した。

照射後、塗膜を純水中に 2 分間浸漬した。その後、TMAH の 2% 水溶液（現像液）に塗膜を 3 分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。

パターンニング後の塗膜をホットプレートにより 150℃で 3 分間予備焼成した後、300℃のクリーンオープン内で 1 時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は 0.50 μm であった。

焼成膜は、抵抗率 5×10^{14} 及び誘電率 3.0 を示した。また、焼成膜の透過率は、500 nm で 99.9%、400 nm で 99.1% を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

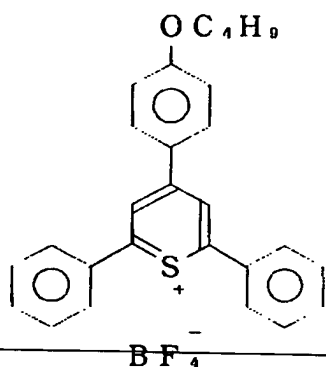
【0055】

実施例 4

ポリフェニルシラザンの 40% ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤 α , α' -ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシラザンに対して 10 重量% 添加し、さらに下式の増感色素チオピリリウム塩をポリフェニルシラザンに対して 5 重量% 添加した。

【0056】

【化 9】



【0057】

この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（回転数1500rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50mJ/cm²照射した。

照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。

パターンニング後の塗膜をホットプレートにより150℃で3分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は2.5μmであった。

焼成膜は、抵抗率 7×10^{14} 及び誘電率2.9を示した。また、焼成膜の透過率は、500nmで99%、400nmで96%を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0058】

実施例 5

ポリフェニルシロキサザン（酸素含有率はSiに対して10原子%）の1.5%ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤 α , α' -ビス（t-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシロキサザンに対して10重量%添加し、さらに増感色素チオピリリウム塩を5重量%添加した。

この溶液をシリコンウェハーにスピコート（回転数 1500 rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を 80℃で 3 分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を 50 mJ/cm^2 照射した。

照射後、塗膜を純水中に 2 分間浸漬した。その後、TMAH の 2 % 水溶液（現像液）に塗膜を 3 分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。

パターンニング後の塗膜をホットプレートにより 170℃で 5 分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で 1 時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は 0.35 μm であった。

焼成膜は、抵抗率 5×10^{14} 及び誘電率 2.7 を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシロキサザンが、高絶縁性、低誘電率に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

【0059】

【発明の効果】

本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパターン化されたポリシラザン膜が得られる。

パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2 層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。

また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。

本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターンニングが可能となる。

さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターンニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置

などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。

また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来法による絶縁膜のパターニング工程を示す概略図である。

【図 2】

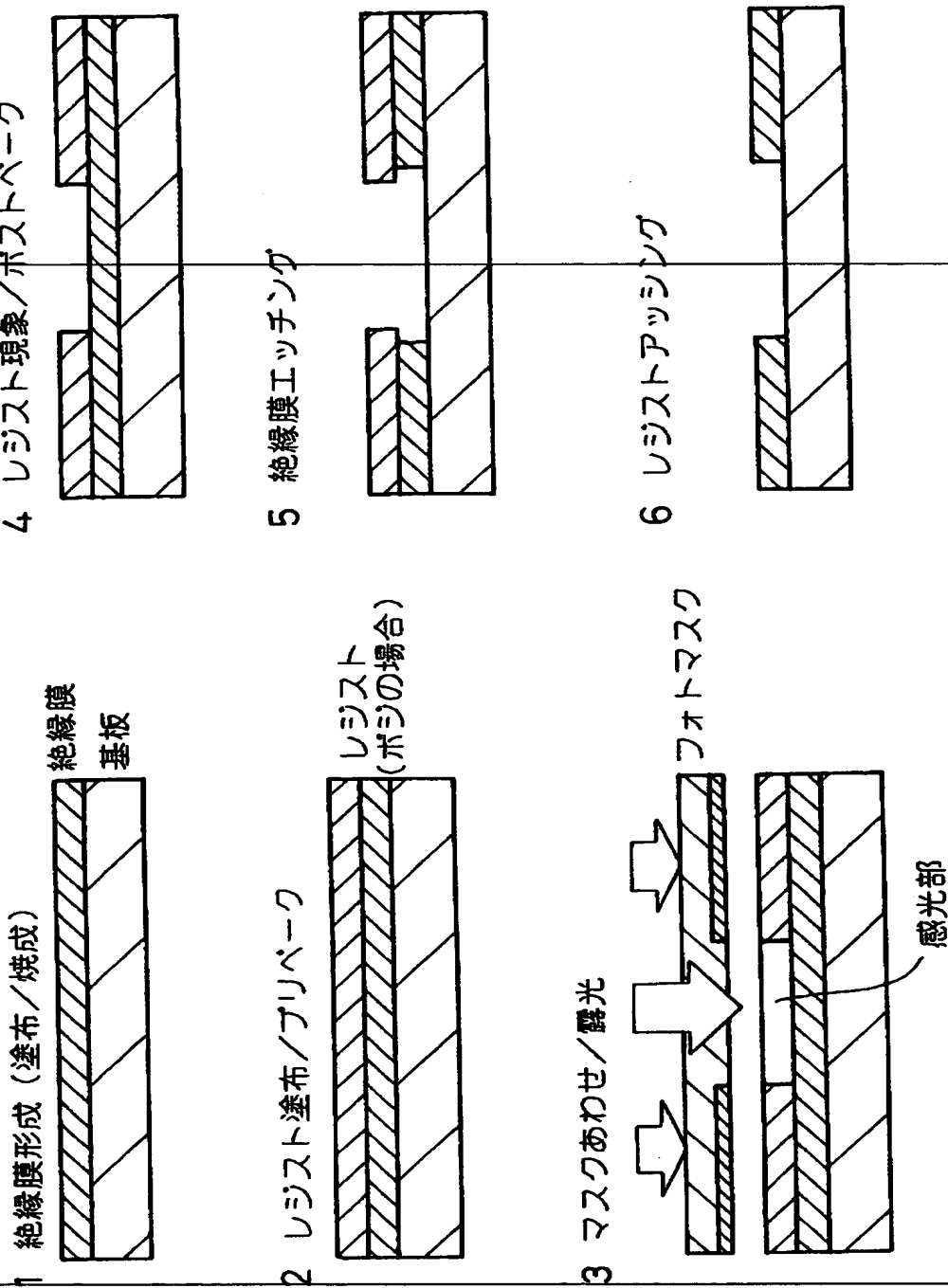
本発明によるセラミックス膜のパターニング工程を示す概略図である。

【書類名】 図面

【図 1】

図 1

従来法

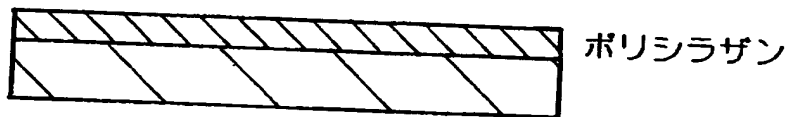


【図2】

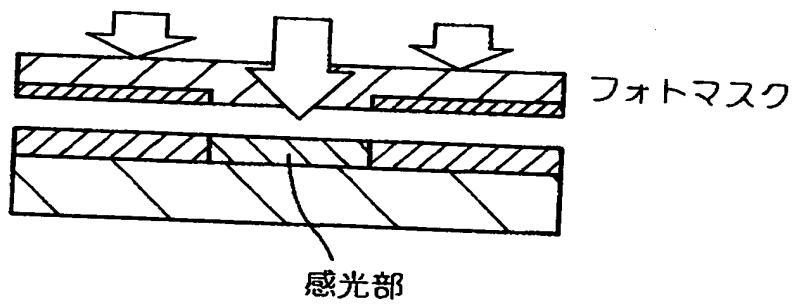
図 2

本発明

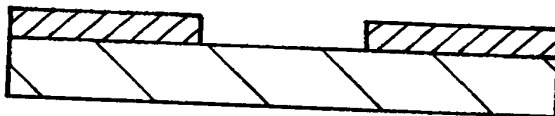
1 ポリシラザン塗布



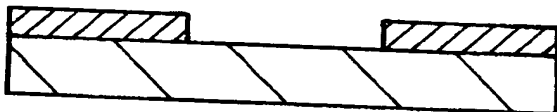
2 マスクあわせ／露光



3 現象



4 焼成



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポジ型レジストとして使用することができる感光性ポリシラザン組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリシラザン、特にポリメチルシラザン又はポリフェニルシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 390022998
 【住所又は居所】 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿プライムスクエアタワー
 【氏名又は名称】 東燃株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100077517
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
 【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】 100086276
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
 【氏名又は名称】 吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100088269
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
 【氏名又は名称】 戸田 利雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898
 【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
 【氏名又は名称】 西山 雅也

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390022998]

1. 変更年月日 1997年 6月17日

[変更理由] 住所変更

~~住 所 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿プライムスクエア~~
タワー

氏 名 東燃株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)